



消费品中的 工程纳米粒子

对新成分的了解

2010年10月，美国国家有机标准委员会（National Organic Standards Board）建议在印有美国农业部（U.S. Department of Agriculture）有机标签的食品中禁用工程纳米材料（ENMs）¹。如果农业部采用了这一建议，ENMs作为一种基因修饰技术将被禁用于有机食品领域——风味和质地增强原料以及延长寿命的包装等纳米技术的创新将从此退出历史舞台。

在签发该建议之前，国家有机标准委员会收到了数以千计的支持这一禁令的公众评论和请愿签名，几乎没有人反对该禁令。虽然正式决定需要在多年后才能做出，但支持者有信心认为该建议会获得通过，这将是美国市场上一项相对较新，且具有潜在巨变性技术的首次突破。

尽管人们对合成纳米颗粒及含有纳米材料的产品安全性能仍存有疑虑，但是运用纳米技术的产品仍在不知不觉间出现于美国商店的货架上。Alexis Baden-Mayer是有机消费协会（Organic Consumers Association）的律师，她参加了此次会议并积极促进纳米禁令的实施。她说：“在对食品及大多数消费品的管理中，我们并没有落实预防为主的原则。在商品进入市场的时候，在其长期使用是否真的对人体无害这

一问题上，人们根本一无所知。”

Baden-Mayer和其他观察家认为，目前公众还未意识到ENMs在市场上的广泛存在，她希望广大消费者对于有机产品的讨论将会改变这种状况。“消费者不是很了解纳米技术，当他们得知有机法规将要禁止这些纳米材料的时候，这可能也是他们第一次听说纳米技术的时刻。”她说。

国际标准化组织（International Organization for Standardization）赋予纳米材料的定义是，外部尺寸在1到100 nm之间的一种物质²。（相比之下，一个双链DNA的厚度是2 nm。）纳米粒子是迄今为止大多数纳米毒理学研究的重点，也是纳米材料的一部分。纳米粒子有各种形状结构，例如纳米管、纳米线、量子点和富勒烯。纳米粒子会自然产生于空气、烟雾和海浪中，在燃料燃烧、食品加工、搅拌、冷冻及同质化等过程中也会产生纳米粒子。（自然产生及人为产生的纳米粒子不包含于国家有机标准委员会建议禁止的ENMs名单中。）

人工合成及操纵纳米材料的纳米技术始于20世纪80年代。现在，由于ENM具有新颖的物理、热力学、光学和生物学方面的优势，成千上万的ENMs被制成不同的物质形态、形状和大小以用于多种产品及工业生产过

对于消费产品中ENMs的预防性做法可以防止重复过去看似很有价值的化学革新，但也会最终引发重大的健康或环境问题。

程中。而决定ENM广泛应用的这些优势特性可能取决于ENM的化学成分、大小或形状、晶体结构、溶解度、附着力（将纳米组件连接在一起的力量）、或表面化学、电荷和面积³。

工业分析家们一直预测“游戏替换”的优势在于纳米技术在可再生能源、计算机、通信、污染清除、农业、医药以及其它领域方面的应用⁴。服装、防晒霜、化妆品、运动器材、电池、食品包装、膳食补充剂和电子产品也是美国消费者使用的少数几种纳米功能产品的领域。

但这其中的部分产品仍存在纳米颗粒的安全问题。一些ENMs所具有的新的生物和物理性质对全面的安全性研究提出了独特的挑战，研究者们正试图搞清这些ENMs可能会对人类、野生动物和环境造成怎样的危害。与较大的颗粒物相比，纳米颗粒的微小尺寸意味着它们将会更容易被组织所摄取。这种尺寸小的特点还有助于ENMs进入细胞和细胞核，穿过胎盘和血脑屏障等进入身体的特殊能力，而这些已在啮齿类动物身上得到了证实^{5,6}。

没有任何人类疾病或死亡的病例可明确归因于ENMs。然而，一些研究人员、消费者和环保主义者仍然警告说，大量未知因素的存在使得我们必须谨慎行事，以免我们重蹈石棉、多氯联苯、杀虫剂DDT以及其它的一些刚出现时看似有价值的东西的覆辙，因为它们执行的监督力度不大，最终造成了较大的健康及环境问题。

货架上有些什么？

据美国国家科学基金会（National Science Foundation）估计，截至2007年，美国每年至少有700亿美元的纳米功能产品在市场上销售，他们估计这一数字还会急剧增加⁷。但是，要明确哪些产品中含有ENMs，并不总是十分容易的。

制造商们目前并不需要向政府报告除单壁或多壁碳纳米管以外的ENMs的使用

状况，为此，美国环保署（EPA）在2010年9月⁹确定了“重大新用途”的条例⁸。除单壁或多壁碳纳米管以外，另一个必须向政府报告的ENMs是纳米新材料在食品及食品包装上的使用，美国食品与药品管理局（FDA）的发言人Sebastian Cianci说，“极有可能需要在上市前得到批准。”然而，美国政府责任办公室（U.S. Government Accountability Office）去年的一项报告的结论是“FDA管理纳米技术的方法就是允许纳米材料不需要FDA的认可即可作为一种公认是安全的（generally recognized as safe, GRAS）物质进入食物供给链¹⁰。”

密歇根大学公共卫生学院风险科学中心（Risk Science Center at the University of Michigan School of Public Health）的主任Andrew Maynard说，生产商无需在其产品标签上标明产品是否含有ENMs，而且现在的包装业、网站以及其它出版物上也越来越少自觉标注这种成分以供人参考。在某些情况下，他指出，“生产商们要么使用没有说明是否为纳米级的化学物质名称，要么就是使用像‘微粒’这样的词汇，所以很难断定它们是否为纳米级。”Maynard说，所以结果是，消费者在很大程度上不明白他们使用的产品是否含有ENMs。

2005年，伍德罗威尔逊国际学者中心（Woodrow Wilson International Center for Scholars）的新兴纳米技术项目（Project on Emerging Nanotechnologies, PEN）确定了一个世界上所销售的含有ENM产品的详细目录¹¹。现在这项目录包含了1000多种物质。

PEN主任David Rejeski说，毫无疑问的，这项目录所列的物质只是目前市场上所存在的纳米技术产品的一部分。尽管如此，他说，这项目录作为纳米技术产品领域唯一的产品目录，其存在已填补了一个

很重要的缺口，并且它还促使PEN抓住了几个重要的、有可能无法被发现的趋势。其中之一就是纳米银的兴起，它通常作为抗菌剂使用在抗气味的衣服上或使用于食物容器中以使剩菜能够保鲜更久。PEN也注意到，纳米技术产品在儿童和婴儿设计产品和中国及其它亚洲国家生产的产品中的应用比例明显升高。

可是，这个目录的资助资金——以前来源于非营利性的皮尤慈善信托（Pew Charitable Trusts）——已经全部用完了，自2009年8月起，PEN既没有扩增这一数据库，也没有能够说服其它机构采纳它。Rejeski说，没有一个即时最新的目录，从而导致了研究者及管理者无法了解到消费者可以接触到哪些产品及他们可能暴露于什么样的ENMs。“不仅是消费者不知道，”他说，“连政府也不知道。”

受审查的产品

这种信息是重要的，因为当涉及ENMs时，不同的产品会有不同的暴露方式，因此也会造成不同的潜在危害。专家说，对于消费者而言，最大的暴露来源为经食物摄入或其它的亲密身体接触——如膳食补充剂、食物及个人护理产品等这一类物品。

后者包括了毛发生长促进剂等产品——活力型洗发水宣称使用铜纳米粒子¹²，牙膏使用了银纳米粒子¹³，高端护肤品使用了“活性、解毒”的金纳米粒子¹⁴，以及“极度耐用”的化妆品¹⁵。然而，最吸引研究者及环保组织注意的却是防晒霜。

根据环境工作组（Environmental Working Group, EWG）（一个公共健康与环境倡导组织）的研究，许多防晒霜含有氧化钛或氧化锌纳米粒子，因为这些物质可以有效地阻挡紫外线，与昔日厚厚的白膏不同的是，这种防晒霜涂在皮肤上时是透明的。国家毒理学项目（National Toxicology Program）主管科研的副主任

Nigel Walker说，关于这些产品的测试重点是纳米材料是否能穿透皮肤。俗话说，没有暴露就没有风险，一些研究表明，只要皮肤是健康的、完整无缺的，防晒霜中就只有很少一部分的纳米颗粒能够穿透皮肤进入身体¹⁶。

Walker说，当谈到防晒霜时，“对于正常皮肤对纳米材料暴露量非常少这一点，研究人员是相当满意的，这种暴露量比我们目前使用的很多产品都要低。”甚至曾向政府请求严格管理个人护理产品中纳米材料的组织EWG都得出了这样一个结论，即不抹擦防晒霜导致的紫外线辐射损伤要大于纳米颗粒所造成的伤害¹⁷。

然而，对纳米材料的疑虑依然存在，特别是因为没有要求标明的规定，这就意味着皮肤擦伤或患皮疹的人在避免接触含ENM防晒霜这一点上存在一定的困难，并可能通过这一途径暴露于纳米颗粒。人们，特别是儿童，在他们脸上及唇部涂抹防晒霜时，总会比较容易在无意间摄入一些这样的产品。大量的防晒霜可被天然水体洗掉，在淋浴的时候也可被冲掉。虽然

还需要更多的研究，但最初的研究已表明，氧化钛和氧化锌纳米粒子对藻类^{18、19}、水蚤^{20、21}和青蛙具有毒性²²，并且可进入食物链并引发未知的环境后果²³。

除防晒霜之外，还有大量ENMs的产品使用了氧化钛和氧化锌²⁴，并且很多研究均发现这两种物质会导致潜在的健康危害。例如，加州大学洛杉矶分校2009年的一项研究发现，在小鼠的饮水中添加一定种类的氧化钛，喂养5天后，发现小鼠的DNA和染色体均有损伤，并引发了炎症²⁵。在同一年进行的2个不同研究中，一个日本的研究团队发现，孕小鼠注射某种氧化钛纳米粒子后，所生产的雄性后代出现了生殖器畸形、神经损伤⁶以及脑部基因表达异常²⁶。其它的体外研究发现，某些类型的氧化钛及氧化锌纳米粒子会对人类的脑及肺细胞产生危害^{27、28、29}。

很少有对食用产品中ENMs的研究，而且目前还没有相关禁止有机食品中含有ENMs的建议。其中一个可能的原因是，目前还不知道美国市场上食品中ENMs的含量到底有多少，尽管许多研究者已发现

食品科学领域必然已使用了纳米材料以提高食品的质地、口味、营养、保质期和安全性。Cianci承认，现在货架上所供应的一些沙拉酱的包装和涂层可能会含有纳米油滴以用于减慢成分的分离，并且一些水果和蔬菜可能覆有可食用的纳米蜡滴涂层。“这些由于含有或覆盖纳米材料而被改造的食物，在与传统食物相比后，发现它们在安全性方面没有得到任何关注。”Cianci说。

Cianci说，至少在食品包装方面，FDA“并没有意识到目前的食品包装市场存在着任何明显使用新型纳米材料的事情”。可是，来自PEN³⁰、地球之友(Friends of the Earth)环保组织³¹及英国上议院(British House of Lords)³²等组织的报告表明，目前存在大量利用ENMs开发先进食品包装的研究，他们还指出美国市场上已存在几种这样的产品，例如使用含有纳米黏土材料的塑料瓶以延长饮料的保质期。

膳食补充剂是纳米材料使用较火的另一个市场。座落于佛罗里达州劳德代尔堡

如

果ENMs进入到环境中，就建立起了人类和其它生物体暴露于ENMs的新途径(例如，通过饮水)。银纳米粒子由于它们的抗菌性能被广泛使用，已有常规的研究来监测它们在环境中的转归。很多研究人员认为，由于这些粒子可以从洗衣机和抗菌服装中被清洗出来，进入到废水中，因此这些颗粒很有可能进入到水生环境中——尽管对它们是否能达到引起警戒的足够大的数量仍存在争议⁴²。它们也有可能在下水污泥中风化，而下水污泥经常在农业中被用作肥料。

在进行体外评估时，已经证实银纳米粒子可以对人体和哺乳动物的皮肤、肝脏、肺、脑、心血管和生殖组织细胞造成损害⁴³。高剂量的银纳米粒子可以损害血脑屏障，并引起大鼠和小鼠的神经毒性^{5、44、45}。佛罗里达大学(University of Florida)2008年的一项研究发现，银纳米粒子和铜纳米粒子都能表现出对模式水生生物包括斑马鱼、两种水跳蚤、以及近头状伪蹄形藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*)的毒性⁴⁶。



的维生素源公司 (Source Vitamin Company, Inc.) 拥有全天然纳米技术的专利 (All Natural Patented Nanotechnology™) 并据此推出了自己的补充剂产品, 这种产品能够促进活性成分的靶传递及吸收³³。很难评估这种新型产品背后的真实性, 因为在其上市前FDA并没有对膳食补充剂的标签进行许可、测试或验证。责任营养委员会 (Council for Responsible Nutrition) 是一个贸易团体, 其负责科学和监管事务的副总裁Andrew Shao说, 许多补充剂制造商的纳米宣传只是“一种营销策略”。另一个贸易集团天然产品协会 (Natural Products Association) 负责全球管理和科学事务的副总裁Daniel Fabricant说, 他并不知道有哪一个生产商在使用纳米膳食成分——它们太贵了, 他说, 如果真的在其产品中使用了纳米技术, 那么他们的利益就无法得到保证了。

与此同时, Shao说, 一些补充剂确实含有纳米成分, 以用于促进生产工艺或提高液体清晰度等特性。他指出, 目前还没

有任何由纳米材料导致的有害效应需要向FDA报告, 并补充说道“没有证据表明, 在补充剂领域有限地使用和应用纳米技术会导致一些即将发生的威胁。”

尽管如此, 补充剂含有纳米材料这一点仍然困扰着许多研究人员, 部分是因为缺乏任何上市前FDA的批准。但是研究人员均认为更重要的是因为, 经食物摄入会对人体造成何种影响的研究仍然很少。

“如果你看一下数据, 你会发现几乎所有的研究都是关注吸入、皮肤接触或注射所能造成的危害。几乎没有对经食物摄入的研究。”主张严格管理消费品中纳米粒子的消费者协会 (Consumers Union) 资深科学家Michael Hansen说道。他和一些专家认为, 目前十分缺乏长期摄入ENMs所造成的健康效应的研究。

健康和安​​全研究所面临的挑战

想要获得纳米粒子的健康和安​​全数据是很困难的。专家们都认为ENMs向研究者们提出了严肃而独有的科学性及方法学方面的挑战, 其中一个非常基本的障碍

就是对组织和细胞中的纳米粒子的探测能力。例如, 对人体中小于50 nm的碳纳米粒子进行追踪, 并对其含量进行定量几乎是不可能的, 这为用毒理学评价数据评估纳米粒子是否到达特定靶器官方面提出了主要的挑战。目前正从事于碳纳米管的环境转归研究的德州科技大学环境和人类健康研究所 (Institute of Environmental and Human Health at Texas Tech University) 的毒理学家Jaclyn Cañas指出, 现有的能检测和定量纳米粒子的机器又过于昂贵。

而这些都只是问题的一部分。“从知识的立场上, 而不只是从经济的立场上对纳米相关领域进行研究, 并集中全力地从其毒性的最基本原因开始入手研究, 是一个巨大的挑战。”Cañas说, “这并不像之前我们惯常处理的污染物那样明确而具体。”

巨大的数量引起了另一个基本但是可怕的问题。不同的覆盖层、尺寸、表面电荷、功能或形成过程可以显著地改变一个已知的ENM的特征和毒性, 而且生产商们还正在持续不断地制造出新的物质。据估



与

食物或者个人护理用品中的纳米材料 (这些纳米材料可以直接接触消费者的身体) 不同, 其它类型的产品中的纳米材料被安全地嵌入到了一个复杂的矩阵。这样的例子包括自行车的零部件、网球拍、以及其它的体育用品中, 碳纳米管等ENMs可以使这些物品变得更加轻巧和坚韧。

但是, 布朗大学 (Brown University) 的研究人员Agnes Kane指出, 虽然消费者没有暴露于这些物质, 暴露和其它附带的危害仍是制造这些商品的工人所面临的问题。“我们真的需要非常小心, 来尽量减少在制造过程和装配过程中暴露于这些物质。”Kane说。“一旦它们进入复合物中, 并且就那样被投入使用, 它的有害性就会减少。但是然后, 我们就需要考虑产品的使用寿命终点, 以及它们应该如何处理或循环使用的问题。”

在该文即将发表之际, EPA声明向三个研究团体提供了550万美金的资金资助, 来支持有关ENMs健康性和安全性的创新性研究。根据EPA发布的一条新闻, 这些研究资助将“有助于研究人员确定特定的纳米材料是否可以在使用或者废弃时, 从油漆、塑料、纺织品等产品中浸出, 以及它们是否会成为对人类和环境有毒害的物质⁴⁷。”

计，仅含碳纳米管一项，目前就有50000种不同排列的含碳纳米管³⁴。

此外，在不同的批次之间存在很多的不一致性。在2007年进行的一项研究中，Maynard率领研究小组分析比较了从同一个企业中获得的两批碳纳米管³⁵。正如典型情况那样，两个批次都不是纯净的：它们包括了由单个的和捆绑的碳纳米管、非结构碳和其它金属纳米粒子所组成的可区分的混合物。在进行搅拌时，却发现其中一个批次释放出主要由非结构碳组成的约100 nm的致密颗粒，而另一个批次则倾向于释放出由捆绑碳纳米管所组成的更大的、蜘蛛网状的成团的分散颗粒。

“你可以想象，两种不同类型的颗粒在肺内的表现会完全不同。” Maynard说，“因此，虽然在理论上它们是相同的物质，但在实际中，它们释放出来的颗粒类型却有着巨大的差别。”

ENMs有如此大的多样性和变异性，一份报告估计，对于纳米材料的传统体内毒理学研究将需要耗费50多年的时间和高达10亿美元的经费³⁶，更不必说为了达到这一目的所需要消耗的大量实验动物了。因此目前正在研究一些较稳健的方法以用于开发出替代性的试验方案。

在其中一项研究中，EPA ToxCastTM项目的研究人员正在测试少量的ENMs，观察它们是否是这一项目的高通量体外测定的合适候选物质。初步的结果显示它们是合适的，ToxCast项目的领导人Keith Houck说，EPA希望今年秋天可以开始进行正式的散装测试，重点为包括含银和含钛氧化纳米颗粒和碳纳米管在内的多种型式ENMs。目标是应用ToxCast项目的数据来对ENMs进行危害大小的排序，为以后更多的详细研究和其它方面的体内实验提供参考依据。

最终，类似于“纳米材料究竟有多危险？”的询问看上去是徒劳的，Maynard

说。“这样的问题没有答案，因为有一些纳米颗粒是安全的，有一些是危险的，而且还有一些只是会变得非常不同于其它颗粒。但如果你问的是一个非常有针对性的问题，比如某一个特定大小或特定形状的钛纳米颗粒的危害有多大，以及我们应该如何处理它们，那么你会得到一些答案，并且可以开始应用科学原理来指导实践。”

所取得的进步

虽然进展开始的很缓慢，但是最近所取得的较重大的进步都要归功于开发检测设备、先进的研究方法、以及体内外毒性数据的积累——而且这种进步的步伐只会加快。“特别是最近一两年，会有更多的信息出现，” Walker说，“但另一方面，它是非常大的一个领域，所以我们所取得的进步总是杯水车薪。”

对于指责联邦政府——美国ENM健康与安全性研究的主要资助者——在这方面研究太局限的批评者们而言，这种发展速度是远远不够的。现有15个不同的联邦机构从事纳米技术的研究，并且它们的资金需要通过国家纳米技术计划（National Nanotechnology Initiative, NNI）进行报告³⁷。NNI 2010年的科研预算总计可达17.8亿美元。大约5%的资金用于环境、健康和安全管理研究，其它的用于纳米材料行为、研究设施、发展纳米器材和系统等基础研究。

虽然安全研究的资金每年都有所增加，而且研究的结果也开始成型了，但NNI国家纳米技术协调办公室（National Nanotechnology Coordination Office）的副主任Sally Tinkle承认说，“如果有更多的美元资助，我们将发展得更快。”但Tinkle也说，虽然我们还需要在慢性暴露效应方面做一些研究，但是根据现在所收集的信息，由于纳米材料暴露而对工人、研究人员或消费者造成了急性健康问题这一点到目前为止还未被发现。“这并不意味着我们能够松懈或放慢研究的步伐，但

这至少是令人欣慰的。”她说。

尽管存在所有这些的不确定性，但许多研究人员都表现出了一个比较乐观的态度，即纳米材料不会走石棉、多氯联苯和其它有害工业品的老路。“我相当有信心，在未来的20到40年里，我们不会经历一场像在20世纪发生的石棉相关疾病大流行那样的纳米疾病大流行。”布朗大学（Brown University）的研究员Agnes Kane这样说，而且其啮齿动物实验结果表明，通过气管滴注或腹腔注射碳纳米管能够产生非常类似于石棉的健康效应^{38, 39, 40, 41}。

Maynard也有类似的想法。“我觉得我们将会有很大机会见到这些材料的长期环境影响，而不是这种短期的消费者健康影响。”他说。同时，他警告说，“那只是一种有根据的推测，因为我们的知识仍存在许多鸿沟。”

许多研究者指出，新出现的所谓绿色纳米技术领域的目的是，希望ENMs和它们的产品能够对人类和环境更加的安全。他们还展望该技术能够像化疗药物靶传递、微小食源性污染传感器及先进的空气水体过滤系统那样能够真正地造福社会。

但是，虽然许多批评家说他们热衷于那样一些积极的应用，但是他们仍然坚信，安全性研究和管理必须赶得上技术的增殖。

“我认为，我们必须采取审慎的做法，因为我们经历了一次又一次的挫折，” Hansen说，“我们会吸取教训、不断进步的。”

Rebecca Kessler定居罗德岛州普罗维登斯（Providence, Rhode Island），为多家杂志撰写科学和环境方面的文章。她是全美科学作者协会（National Association of Science Writers）的成员，同时也是环境记者学会（Society of Environmental Journalists）的会员。

译自 EHP 119(3):A120-A125 (2011)

*本文参考文献请浏览英文原文

原文链接

<http://ehponline.org/article/info:doi/10.1289/ehp.119-a120>